



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06041039 A**(43) Date of publication of application: **15 . 02 . 94**

(51) Int. Cl.

**C07C245/08  
G02F 1/35**(21) Application number: **04213430**(22) Date of filing: **17 . 07 . 92**(71) Applicant: **SONY CORP**(72) Inventor: **ISHIBASHI TADASHI  
FUJIWARA ICHIRO  
ASAI NOBUTOSHI****(54) ORGANIC NONLINEAR OPTICAL MATERIAL AND  
ORGANIC NONLINEAR OPTICAL ELEMENT****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a new 4-aminoalkyl-4'-nitroazobenzene useful as an organic nonlinear optical material providing an important key device in an optoelectronic system such as optical communication, optical disks, optical information and optical information processing, etc.

**CONSTITUTION:** The compound is expressed by formula I [(n) is 20 or more], e.g. a compound of formula II. This compound of formula I is obtained by reacting amino group of 4-amino-4'-nitroazobenzene with an alkyl halide (e.g. docosyl bromide). A Y type Langmuir-Blodgett film good as a thin film waveguide can be prepared by using this new compound of formula I. Thereby, an organic nonlinear optical element, especially a wavelength converting element (second harmonic generation) and an optical modulator using the secondary nonlinear optical effects and an optical switch using the tertiary nonlinear optical effects can be realized.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41039

(43)公開日 平成6年(1994)2月15日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 7 C 245/08

G 0 2 F 1/35

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

9160-4H

8106-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全 8 頁)

(21)出願番号

特願平4-213430

(22)出願日

平成4年(1992)7月17日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 石橋 義

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 藤原 一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 浅井 伸利

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

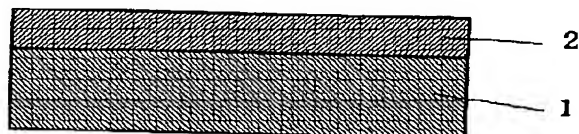
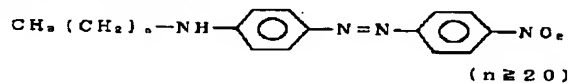
(74)代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機非線形光学材料及び有機非線形光学素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 有機非線形光学材料として、薄膜導波路化に最適なANABアルキル鎖誘導体を得、さらにこのANABアルキル鎖誘導体を使用して有機非線形光学素子を作製する。

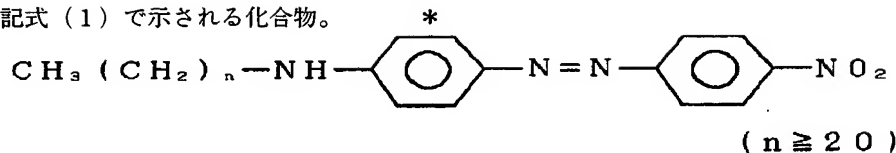
【構成】 有機非線形光学材料として、下記式で示される化合物を使用する。



また、基板1上に導波層2として上記化合物のLB膜を形成して有機非線形光学素子とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で示される化合物。



## \*【化1】

【請求項2】 請求項1記載の式(1)で示される化合物を含有してなる有機非線形光学材料。

【請求項3】 基板上に、請求項2記載の有機非線形光学材料からなる単分子層が少なくとも1層積層されてなる有機非線形光学素子。

【請求項4】 単分子層がLB膜である請求項3記載の有機非線形光学素子。

【請求項5】 基板上に単分子層が複数積層され、そのうち少なくとも1層が請求項2記載の有機非線形光学材料からなる有機非線形光学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、有機非線形光学特性を有する新規な化合物に関する。更に詳しくは、この発明は、光通信・光ディスク・光情報処理などの光エレクトロニクスシステムにおいて重要なキーデバイスとなる有機非線形光学素子及び有機非線形光学素子を実現するための有機非線形光学材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機非線形光学材料は、大容量の情報を伝達・処理することを目的とした光エレクトロニクスシステムのキー材料として注目されている。これは、無機材料の非線形光学現象が格子振動に起因しているのに対して、有機材料ではπ電子の共役に起因するため、速い応答性と大きい光学定数即ち高い非線形性が得られるからである。また、有機材料の開発に際しては、分子設計により種々の化合物を合成することができ、合成した化合物を材料化する手段も多様である。そのため、有機非線形光学材料の開発が進められており、実際、これまでに無機材料を凌ぐ非線形光学特性を示す有機非線形光学材料が得られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、有機非線形光学材料を用いた光機能デバイスを実現させるためには、有機非線形光学材料の薄膜導波路化が必須となる。しかし、高い非線形性を持つ有機非線形光学材料の薄膜化技術はまだ検討段階であり、現状では確立されていない。

【0004】このような状況下において、有機非線形光学材料の有力な薄膜化技術の1つとしてラングミュア・プロジェクト法(LB法)が検討されている。このLB法により良好な有機薄膜を得るにはその構成分子を両親媒性分子(分子内に親水性基と疎水性基を合わせ持つ分子)とすることが必要である。そこで、従来より非線形

性が大きい低分子を両親媒性になるように合成し、それをLB法により薄膜化する試みが多くなされてきている。

【0005】例えば、公知の有機非線形光学材料であるアゾベンゼン色素の誘導体(4-Amino-4'-Nitro Azobenzene:ANAB)に対して、そのアミノ基の部分に炭素数18のアルキル鎖を付加して光学材料(C18-ANAB)を得、この単分子膜をY型LB膜として積層することが試みられているが、単独のLB膜としての積層には成功していない(Kalinaら, Thin Solid Films, Vol 160, p363-371, 1988)。したがって、このANABアルキル鎖誘導体については、高い非線形性が期待されながらも薄膜導波路としての有機非線形光学特性の評価も行われていない。なお、ANABアルキル鎖誘導体についてLB法による薄膜導波路化が困難となっているのは、LB膜を形成するために必要とされる種々の条件、特にANABアルキル鎖誘導体のアルキル鎖の長さに関する最適条件が見出されていないためである。

【0006】このように、これまでにLB法により非線形特性を示す有機薄膜が得られた例は極めて少なく、良好な非線形光学特性を有する有機薄膜導波路はまだ得られていないというのが現状である。

【0007】この発明は以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、第1に、ANABを基本とした有機非線形光学材料として、薄膜導波路化に最適なANABアルキル鎖誘導体を得ること、及び第2に、このANABを基本とした有機非線形光学材料を、LB法を用いてY型LB膜を作製することにより薄膜導波路化し、それにより有機非線形光学素子を実現することを目的としている。

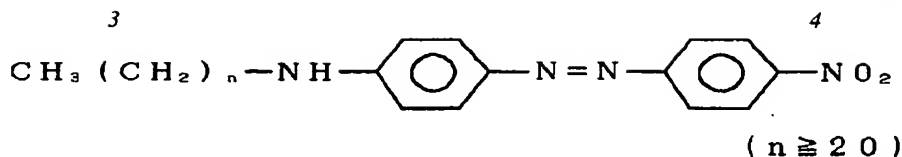
## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明者は、ANABアルキル鎖誘導体のアルキル鎖の長さを炭素数21以上と長くして分子内の親水性基と疎水性基のバランスを改善すると、ANABアルキル鎖誘導体がLB膜として累積しやすい分子構造になり、上記の目的を達成できることを見だし、この発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、この発明は下記式(1)で示される化合物を提供する。

## 【0010】

## 【化2】



また、この発明は、上記化合物を含有してなる有機非線形光学材料を提供する。

【0011】さらに、この発明は、このような有機非線形光学材料からなる単分子層が少なくとも1層積層されてなる有機非線形光学素子を提供する。

【0012】この発明の有機非線形光学材料は、上記の式(1)で示される新規なANABアルキル鎖誘導体を含有してなるものである。式(1)中、 $n$ は、LB法において良好に薄膜導波路を作製できるように分子内の親水性基と疎水性基とをバランスさせるため、20~35とすることが好ましく、20~27とすることがより好ましい。すなわち、一般にアルキル鎖の炭素数を長くすると、分子内の疎水性が増加し、水面上の単分子膜の崩壊表面圧(単分子膜が崩壊するときの表面圧)が増大する。ところで、従来ANABアルキル鎖誘導体をLB膜として累積ができなかった原因の1つは崩壊表面圧が低すぎることにある。したがって、この発明では式(1)の $n$ を20以上としてANABアルキル鎖誘導体のアルキル鎖を長くし、それにより水面上の単分子膜の崩壊表面圧を上げ、単分子膜を安定にする。一方、ANABアルキル鎖誘導体のアルキル鎖が長すぎると分子内の疎水性と親水性のバランスを失い、水面上に安定な単分子を得ることができない。したがって、この発明では式

(1)の $n$ を27以下とすることが好ましい。

【0013】このような式(1)の化合物は、4-アミノ-4'-ニトロアゾベンゼンのアミノ基にアルキル基を導入することにより得ることができる。

【0014】この発明の有機非線形光学材料は、式(1)の化合物の他にアラキン酸、ペヘン酸、オメガトリコセン酸等の脂肪酸を含有することができる。これによりLB膜の配列を変えることができる。

【0015】この発明の有機非線形光学素子は、基板上に上述のような有機非線形光学材料からなる単分子層をLB法等により少なくとも1層積層したものである。この場合、LB法の条件としては、有機非線形光学材料の良好なY型LB膜が得られるように、LB膜を形成する

水面の温度、表面圧、LB膜の累積スピード等の諸条件を次のようにして最適化することが好ましい。すなわち、水温を下げ、それにより単分子膜の崩壊表面圧を増大させる。また、LB膜の累積時に基板の移動速度を遅くし、水面上の単分子膜を安定に基板上に移しとる。

【0016】なお、この発明の有機非線形光学素子は、基板上に上述の有機非線形光学材料からなる単分子層を少なくとも1層有している限り、他の材料からなる層が形成されていてもよく、さらにこのような他の材料からなる層はLB法に限らずスピコートや蒸着法により形成されたものでもよい。また、この発明の有機非線形光学素子には、単分子層が複数層積層されていてもよい。

【0017】

【作用】この発明の式(1)で示される化合物は、ANABアルキル鎖誘導体のアルキル鎖の長さが炭素数21以上と長いので、LB膜を形成するための分子内の親水性基と疎水性基のバランスが改善されたものとなる。

【0018】したがって、式(1)で示される化合物を使用することにより、薄膜導波路として良好なY型LB膜を作製することが可能となり、それにより有機非線形光学素子、特に2次の非線形光学効果を用いた波長変換素子(第2高調波発生)、光変調器及び3次の非線形光学効果を用いた光スイッチを実現させることが可能となる。

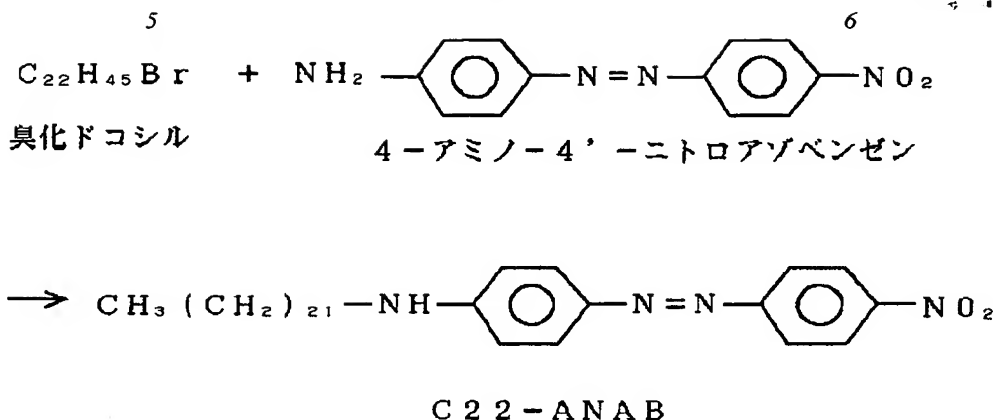
【0019】

【実施例】以下、この発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0020】実施例1(有機非線形光学材料の合成) アルキル鎖の長さが炭素数22のANABアルキル鎖誘導体(C22-ANAB)を、次のようにして4-アミノ-4'-ニトロアゾベンゼン(Disperse Orange 3、ANAB、化2)と臭化ドコシルとを反応させることにより合成した。

【0021】

【化3】



まず、4-アミノ-4'-ニトロアゾベンゼン25～30gと等モル量の臭化ドコシルとをフェノールに溶解し、2時間加熱還流することにより反応させた。その後、アセトンを用いて再結晶させて臭酸(HBr)を除去し、さらに、カラムクロマトを通すことにより精製した。そして、得られた合成物のMNRを測定し、元素分析をすることにより目的物(C22-ANAB)であることを確認した(4-アミノ-4'-ニトロアゾベンゼンに対する収率1%程度)。以下にMNRの結果を示し、表1に元素分析値の結果を示す。

\*【0022】NMR

0.8ppm:メチル基(3H)、  
1.2～1.7ppm:メチレン基(40H)、  
3.2ppm:アミノ基に結合したメチレン基(2H)、  
6.6ppm、7.6～7.9ppm、6.3ppm:ベンゼン環の水素

【0023】

【表1】

元素分析(C22-ANAB)

	H	C	N	(%)
試料(733.3μg)	9.81	74.05	10.09	
計算値	9.86	74.14	10.17	

実施例2(薄膜導波路の作製)

実施例1で得たC22-ANABを、以下のようにLB法により薄膜導波路化し、その非線形光学特性を測定した。

(i) C22-ANABの安定な単分子膜の作製条件の検討

LB膜作製装置にはラウダ社製のものをを用いた。展開溶液としては、C22-ANABをクロロホルム溶液に溶解させ、濃度0.5mg/mlに調製した。下層液は超純水とした。そして、展開溶液を250μl水面上に滴下し、単分子膜を作製した。

【0024】ここで、単分子膜の安定性を、まず下層の水温に対して検討するため、水面上に形成された単分子膜の崩壊表面圧-崩壊面積曲線を下層の水温を変えて測定した。この場合、崩壊面積は単分子膜が壊れるときの分子占有面積に着目して測定した。図3に得られた崩壊表面圧-分子占有面積曲線(π-A曲線)の温度依存性を示す。その結果、崩壊表面圧は水温が減少するにつれて、増大することが分かった。この傾向は単分子膜の性質として妥当性ある結果である。一方、崩壊面積は0.31nm<sup>2</sup>とほぼ一定値を示した。この値は、アルキル鎖が水面に対して垂直に配列している脂肪酸の崩壊面積の値(0.22nm<sup>2</sup>)と比較して大きな値となってい

るので、C22-ANABのベンゼン環の傾き(キック)角度は水面方向より約63度傾いていると推定される。

【0025】LB膜としての累積性を考えた場合、崩壊表面圧が大きいこと、ある一定の累積条件に保持した場合の単分子膜の面積の変化が時間の変化に対して少ないことが必要である。そこで、上述の図3に示した崩壊表面圧-分子占有面積曲線(π-A曲線)の結果を基にして、単分子膜の累積条件として下層液温度2℃、累積表面圧10mN/mを採用した。崩壊表面圧は約30mN/mであり、十分累積可能である。

【0026】次に、表面圧を10mN/mに保持した場合の単分子膜の安定性を検討した。表面積は時間が経過するとともに徐々に減少する傾向を示したが、表面積の減少量は1時間で約8%であり、十分LB膜としての累積が可能であることが分かった。

(ii) C22-ANABの単分子膜の累積

次に、C22-ANABのLB膜の累積実験を行った。基板にはガラス基板を用い、累積前にシランカップリング剤(オクタデシルトリクロロシラン)を用いて疎水化処理をしたものを使用した。基板表面は疎水性のため、累積は基板降下より開始し、累積時の基板の移動スピードは5～10mm/minとした。なお、この累積実験

では基板の上下移動をはじめとして、すべてコンピュータ制御で行った。

【0027】累積時のトレース（基板の位置と累積されて減少した表面積の関係）より累積実験では、良好なY型LB膜が形成されていることが確認できた。

(ii)非線形光学特性の測定

上述の(i)と同様にしてガラス基板上にC22-ANABの単分子膜を累積し、ガラス基板の両面にそれぞれC22-ANABの単分子膜が16層積層したものを得た。そしてこの2次の非線形光学感受率 $\chi^2$ 及び3次の非線形光学感受率 $\chi^3$ の評価を行った。

【0028】評価法としてはメイカーフリンジ法を用いた。なお、メイカーフリンジ法は非線形光学感受率の代\*

\*表的な測定法である。この方法は基板上に積層した薄膜を試料とし、この試料にレーザ光を照射し、その照射により生ずる第2次高調波(SHG)または第3次高調波(THG)の強度を測定するものであり、その際、試料を回転させて試料の実効的な厚さを変え、SHG光またはTHG光に起因するフリンジの干渉パターンを観測するものである。この方法は、位相整合がとれない場合にも適応できるという特徴を持っている。

【0029】このことをSHG光についてさらに説明する。一般に、SHG強度は媒質の厚さをLとすると、次式Iに示すようになる。

【0030】

【数1】

$$S_{2\omega} = \frac{2 \mu_0^{\frac{3}{2}} \varepsilon_0^{\frac{1}{2}} \omega^2 d^2 L^2}{\pi \omega_0^2 \eta_{2\omega} \eta_{\omega}^2} \cdot S_{\omega}^2 \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k \cdot L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k \cdot L}{2}\right)^2}$$

$S_{\omega}$  : 基本波トータルパワー

$\eta_{\omega}$  : 基本波屈折率

$\eta_{2\omega}$  : SHG屈折率

$d$  : 実効的な非線形光学定数 ( $\chi^{(2)}/2$ )

$L$  : LB膜の厚み

$\varepsilon_0$  : 真空中の誘電率

$\mu_0$  : 真空中の透磁率

$\Delta k$  : 位相不整合項

$\omega_0$  : ビーム径

$\omega$  : 基本波角周波数

式IよりLB膜の厚みLを変化させることにより、フリンジパターンを描くことがわかる。

【0031】この実施例では、まず図4に示したメーカーフリンジ測定装置を使用し、光パラメトリック発振により発生させたレーザ光（基本波波長1220nm）またはYAGレーザによるレーザ光（基本波波長1064nm）を使用してSHG光に起因するフリンジの干渉パターンを測定した。

【0032】即ち、図4の装置は、YAGレーザー4とHe-Neレーザー5からなる光源部、IR透過フィルター6、NDフィルター7、フネレルロムプリズム8、偏光子9、レンズ10からなる光学系、鉛直方向に回転可能なサンプルステージ11、IR吸収フィルター12、レンズ13、レンズ14、検光子15よりなる検出部、レファレンスのための光ディテクタ等からなる光学系16、情報処理装置17、演算機18からなる解析部

からなっている。このメーカーフリンジ測定装置により測定を行うに際しては、まず鉛直方向を軸として回転するサンプルステージ11にサンプル19を載せ、これに光源部からIR透過フィルター6、NDフィルター7、フネレルロムプリズム8、偏光子9、レンズ10を通したレーザ光を照射して、IR吸収フィルター12、レンズ13、レンズ14、検光子15によりSHG光を測定し、これとレファレンスのためのディテクタ等からなる光学系16を通したレーザ光とを情報処理装置17、演算機18によって解析し、メーカーフリンジパターンを得る。

【0033】この実施例では、このようなメーカーフリンジ装置を使用して、まずガラス基板の測定を行い、非線形性を示さないことを確認し、次に上述のC22-ANABの単分子膜をガラス基板上に16層累積した試料の測定を行った。

【0034】図5にC22-ANABのLB膜をガラス基板上に16層累積した試料の典型的メイカーフリンジパターンを示す。同図のメイカーフリンジパターンは、1064nmのレーザ光をLB膜の累積方向に対して水平に偏光させて入射させ、SHG光の測定も入射光と同一偏波方向で行ったものである。これにより、ガラス基板の両面に存在するLB膜の2次の非線形光学性に基づく明瞭なフリンジパターンが観測され、C22-ANABは非線形光学特性を有することが確認できた。また、この結果から求められる2次の非線形光学感受率 $\chi^2$ の異方向性より、ダイポールモーメントは基板に対して水平面内にあり、LB膜の累積方向と同一方向に向いていることがわかった。なお、図でSHG強度がベースラインまで戻っていないのは、図6に示したようにSHG波長532nmにLB膜が吸収を持っているためである。

【0035】3次の非線形光学特性も上述のような2次の非線形光学特性と同様にメイカーフリンジ法により評価した。その結果、基板上にC22-ANABの単分子膜を累積した試料は3次の非線形光学特性も示し、波長2000nmのレーザ光に対する3次の高調波も観測できた。

【0036】実施例3（有機非線形光学素子の作製及び評価）

実施例1で得たC22-ANABを有機非線形光学材料として用いた非線形光学素子として、チェレンコフ方式による波長変換素子（2次元スラブ導波路型SHG素子（図1）及び3次元リッジ導波路型SHG素子（図2））を作製し、評価した。

【0037】この図1に示した2次元スラブ導波路型SHG素子は、実施例2でガラス基板上にC22-ANABの単分子膜を累積した場合と同様にして、ガラス基板1上にC22-ANABの単分子膜を累積し有機非線形導波層2を形成したものであり、図2に示した3次元リッジ導波路型SHG素子は、ガラス基板1上の一部をフォトレジスト3によりパターンニングし、その上に有機非線形導波層2を形成したものである。

【0038】これらのSHG素子の作製に際し、C22-ANABのLB膜の吸収スペクトルを測定したところ、図6に示すように400nmから600nmにかけて吸収帯が見られたので、これらのSHG素子は基本波波長800nmを第2高調波発生（SHG）により400nmに変換する素子として作製した。

【0039】なお、チェレンコフ方式は次のような現象を利用して位相整合を行い、波長変換素子を実現するものである。即ち、基本波モードが実効屈折率で導波層を伝わると、SHG波を発生する非線形分極波も同一の位

相速度をもって伝わる。このとき基板のSHG波における屈折率が導波層の基本波の屈折率よりも低ければ、SHG波が基板側の方向へ自動的に位相整合のとれた角度で放射される。

【0040】このようなチェレンコフ方式による位相整合方式では基板の選択が重要である。この実施例では、基板としてガラス基板（屈折率1.51、保谷ガラス製PC2）を使用した。また、モード結合理論によりC22-ANABからなる有機非線形導波層2の膜厚を0.65 $\mu$ mとした。

【0041】作製したSHG素子の特性評価を次のようにして行った。図1及び図2のそれぞれのSHG素子に対して、プリズムを用いて波長800nmのチタンサファイアレーザ光を導波層2に導入し、導波層2から出てくるSHG光をフォトマルで検知した。その結果、いずれのSHG素子においても400nmのSHG光を観測することができた。

【0042】以上の実施例では、有機非線形光学材料としてC22-ANABを使用した場合についてこの発明を具体的に説明したが、この発明のANABアルキル鎖誘導体のアルキル鎖の炭素数が異なるものを使用した場合でも、同様の非線形光学特性が得られることは言うまでもない。

【0043】

【発明の効果】この発明によれば、有機非線形光学材料として、薄膜導波路化に最適なANABアルキル鎖誘導体が得られ、このANABアルキル鎖誘導体を使用して有機非線形光学素子を作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】2次元スラブ導波路型SHG素子の断面図である。

【図2】3次元リッジ導波路型SHG素子の断面図である。

【図3】C22-ANABのLB膜の崩壊表面圧-分子占有面積曲線（ $\pi$ -A曲線）である。

【図4】メイカーフリンジ測定装置の構成図である。

【図5】C22-ANABのLB膜をガラス基板上に16層累積した試料の典型的なメイカーフリンジパターンである。

【図6】C22-ANABのLB膜の吸収スペクトルである。

【符号の説明】

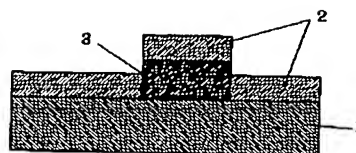
- 1 ガラス基板
- 2 導波層
- 3 フォトレジスト



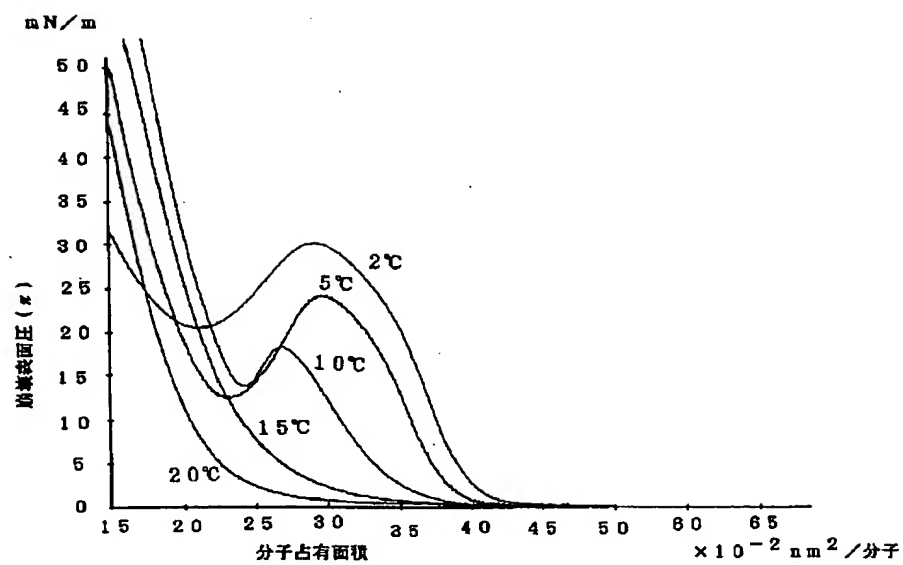
【図1】



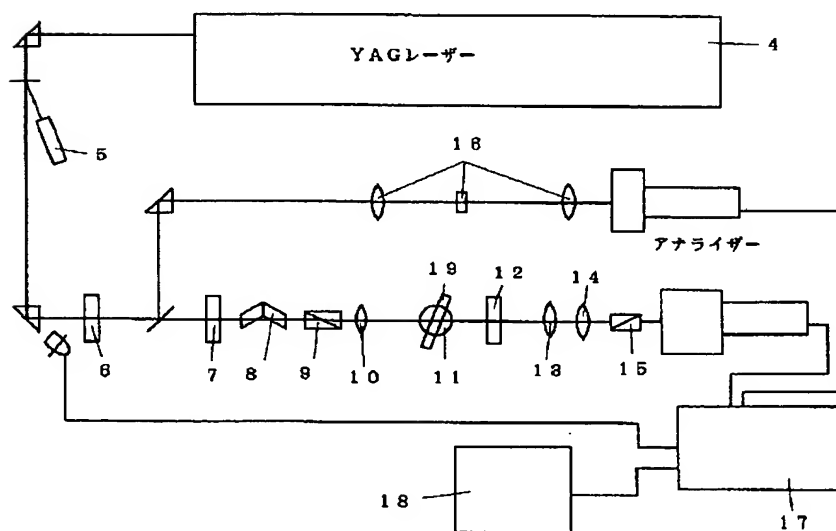
【図2】



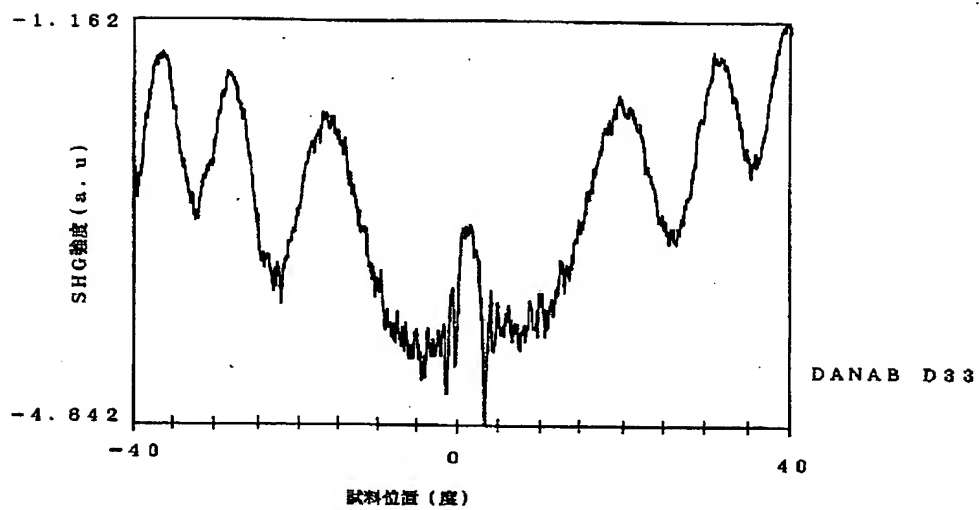
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

